

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279840

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C09D 5/16  
A01N 43/40  
A01N 55/02  
A01N 55/08  
B63B 59/04  
C09D145/00

(21)Application number : 09-085062

(71)Applicant : CHUGOKU MARINE PAINTS LTD

(22)Date of filing : 03.04.1997

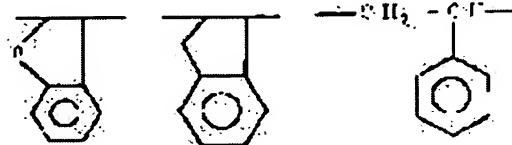
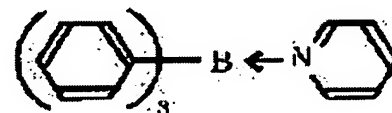
(72)Inventor : TANAKA HIDEYUKI  
OGURA YOSHIO

(54) ANTIFOULING PAINT COMPOSITION, COATING FILM FORMED FROM THIS COMPOSITION, METHOD FOR PREVENTING FOULING BY USING THIS COMPOSITION, AND HULL, UNDERWATER AND WATER-SURFACE STRUCTURES OR FISHERY MATERIAL COATED WITH THE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating film excellent in antifouling effect and discoloration resistance by using pyridine-triphenylborane, a coumarone resin, copper rhodanide, an inorganic dehydrating agent and zinc pyrithione as the constituents.

SOLUTION: This composition contains 1-20 wt.% pyridine-triphenylborane represented by formula I, 0.1-10 wt.% liquid or solid coumarone resin represented by formula II, 0.5-30 wt.% copper rhodanide, 0.5-10 wt.% inorganic dehydrating agent comprising gypsum anhydride and/or a synthetic zeolite based adsorbent, and 0-10 wt.% zinc pyrithione (zinc 2-pyrimidinethio-1-oxide). This composition is blended in addition with 5-20 wt.% base resin comprising, e.g. a vinyl resin and/or a resin, 2-15 wt.% water-soluble resin comprising, e.g. rosin, and a plasticizer, an anti-sagging agent, an anti-settling agent, a pigment, a solvent, etc. The thickness of an antifouling coating film formed from this composition on the surface of an underwater structure, etc., is about 30-150  $\mu\text{m}/\text{time}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 09.01.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279840

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 5/16		C 0 9 D 5/16
A 0 1 N 43/40	1 0 1	A 0 1 N 43/40
55/02		55/02
		1 0 1 L
		A
		B
55/08		55/08

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-85062

(22) 出願日 平成9年(1997)4月3日

(71) 出願人 390033628

中国塗料株式会社

広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号

(72) 発明者 田 中 秀 幸

広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

(72) 発明者 小 倉 義 雄

広島県大竹市明治新開1番地の7 中国塗料株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材

(57) 【要約】

【解決手段】本発明は、ビリジーントリフェニルボランとクマロン樹脂とを含有する防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材である。前記防汚塗料には、さらにビリジーントリフェニルボランとクマロン樹脂に加えて、ロダン銅、無機脱水剤、ジンクビリチオンが含有される。

【効果】防汚性、耐変色性に優れ、特に水線部用の防汚塗料として好適である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビリジン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とを含有することを特徴とする防汚塗料組成物。

【請求項2】 ビリジン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅を含有することを特徴とする請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項3】 ビリジン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅と無機脱水剤とを含有することを特徴とする請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項4】 ビリジン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅とジnkピリチオンとを含有することを特徴とする請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項5】 ビリジン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅と無機脱水剤とジnkピリチオンとを含有することを特徴とする請求項1に記載の防汚塗料組成物。

【請求項6】 前記ビリジン-トリフェニルボランが、防汚塗料組成物中に0.5～20重量%の量で含有され、かつクマロン樹脂が、防汚塗料組成物中に、0.1～10重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項4のいずれかの項記載の防汚塗料組成物。

【請求項7】 前記ロダン銅が、防汚塗料組成物中に0.5～30重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかの項記載の防汚塗料組成物。

【請求項8】 前記無機脱水剤が、無水石膏および／または合成ゼオライト系吸着剤であり、かつ該無機脱水剤が、防汚塗料組成物中に0.5～10重量%の量で含有されていることを特徴とする請求項3または5に記載の防汚塗料組成物。

【請求項9】 前記防汚塗料組成物中に基材樹脂として、ビニル系樹脂および／またはシリル系樹脂を5～20重量%の範囲内の量で含有されていることを特徴とする請求項1乃至請求項8のいずれかの項記載の防汚塗料組成物。

【請求項10】 前記防汚塗料組成物中に、さらにロジン、モノカルボン酸樹脂またはこれらの塩のいずれか水溶性樹脂が含有されていることを特徴とする請求項1または請求項9に記載の防汚塗料組成物。

【請求項11】 請求項1～10の何れかに記載の防汚塗料組成物から形成されている塗膜。

【請求項12】 請求項1～10の何れかに記載の防汚塗料組成物を用いることを特徴とする船体、水中・水上構造物または漁業資材の防汚方法。

【請求項13】 請求項1～11の何れかに記載の防汚塗料組成物からなる塗膜にて船体、水中・水上構造物または漁業資材の表面が被覆されていることを特徴とする船体、水中・水上構造物または漁業資材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材に関する。

【0002】 さらに詳しくは、本発明は、アオサ、フジツボ等の水棲生物の付着を防止できるなど防汚性に優れ、耐変色性に優れ、さらに貯蔵安定性も良好な防汚塗料組成物、この防汚塗料組成物から形成されている塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材に関する。

## 【0003】

【発明の技術的背景】 船底、水上・水中構造物、漁網などは、水中に長期間さらされることにより、その表面に、貝、フジツボ等の動物類、ノリ（海苔）等の藻類、あるいはバクテリア類などの各種水棲生物が付着・繁殖すると、外観が損ねられ、その機能が害されることがある。

【0004】 特に船底にこのような水棲生物が付着・繁殖すると、船全体の表面粗度が増加し、船速の低下、燃費の拡大などを招く虞が高い。また、このような水棲生物を船底から取り除くには、ドックにおける多大な労力、作業時間が必要となる。また、バクテリア類が水中構造物などに付着・繁殖しスライム（ヘドロ状物）が付着すると、これらが腐敗し、その物性が劣化し寿命が著しく低下する等の被害が生ずる虞がある。

【0005】 このため従来では、船底など専ら水中に浸漬するような部位での上記のような被害を防止するとの観点のみから、各種防汚塗料の研究開発がなされてきた。換言すれば、従来では船体の水線部や水中構造物の喫水線近傍などのように、直射日光の照射と海水中への浸漬との交互条件が繰り返される部位であり、人目に触れるため美観も求められる部位に塗布するとの観点からの塗料の研究開発は行われていなかった。

【0006】 船体の水線部などは、上記のように人目に触れる部分であり美観の点から白色塗装されることが多いが、この水線部は、海水中への浸漬と、海面上に露出し強烈な直射日光の照射とが繰り返される部分であるため、塗料中に防汚剤として配合される $\text{Cu}_2\text{O}$ の酸化等により、この水線部が僅かに緑変あるいは黒変するなど変色しても、著しく美観を損なってしまう。

【0007】 従来、船底など専ら水中に浸漬する部位への水棲生物などの付着被害を防止すべく、船底などには種々の防汚塗料が塗布されている。このような防汚塗料としては、例えば、トリブチル錫メタクリレートとメチルメタクリレート等との共重合体と、亜酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）とを含有する錫ポリマー型防汚塗料が挙げられる。この防汚塗料中の該共重合体は、海水中で加水分解され

でビストリブチル錫オキサイド(トリブチル錫エーテル、 $\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{SnBu}_3$ : Buはブチル基)あるいはトリブチル錫ハロゲン化物( $\text{Bu}_3\text{SnX}$ : Xはハロゲン原子)等の有機錫化合物を放出して防汚効果を発揮するとともに、加水分解された共重合体自身も水溶性化して海水中に溶解していく「加水分解性自己研磨型塗料」であるため、船底塗装表面は、樹脂残渣が残らず、常に活性な表面を保つことができる。特にアルミニウム合金を素材とする船体においては、現在もこのタイプの防汚塗料が多く使用されているのが現状である。

【0008】しかしながら、このような有機錫化合物は、毒性が強く、海洋汚染、奇形魚類の発生、食物連鎖による生態系への悪影響などが懸念され、これに代わり得るような、錫を含有しない防汚塗料の開発が求められていた。

【0009】このような錫を含有しない防汚塗料(錫フリー型防汚塗料)としては、例えば、特開平4-264170号公報、特開平4-264169号公報、特開平4-264168号公報に記載のシリルエステル系防汚塗料が挙げられる。しかしながら、これらの公報においては、水中への浸漬と直射日光の照射とが繰返されるような環境下での耐変色性については何等教示されていない。またこれらの防汚塗料には、特開平6-157941号公報、特開平6-157940号公報などにも教示されているように防汚性に劣るとの問題点もあった。

【0010】また、例えば、上記特開平6-157941号公報、特開平6-157940号公報などにも記載されているように、従来では、防汚塗料には、防汚性の点から亜酸化銅( $\text{Cu}_2\text{O}$ )が25~50重量%程度の量で含有されていることが多い(例: 特開平6-157941号公報の実施例6~8では、塗料組成物175重量部中に亜酸化銅が50.0重量部(28.6重量%) )。

【0011】しかしながら、これら公報に記載されているような、亜酸化銅が多量に配合された錫フリー型防汚塗料を例えば船舶等の水線部に塗布すると、得られた塗膜は、前述したように海水と太陽光線とに繰返して接すると変色し易いという問題点があった。

【0012】また、特開平7-291813号公報には、1~25重量%のビリジーントリフェニルボランを有効成分として含有する腔腸動物付着防止用漁網防汚剤、および該ビリジーントリフェニルボランに加えて、さらに1,3-ジシアノテトラクロロベンゼンと2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾールと、それぞれ特定の式で示されるテトラアルキルチウラムジスルフィドと2,3-ジクロロマレイミド類とジチオカルバミン酸金属塩とフェノール類とビリチオン金属塩とを含有する腔腸動物付着防止用漁網防汚剤が記載され、またこれら成分に加えて溶出調整剤が含まれたものが記載されている。該溶出調整剤としては、ロジン樹脂、アクリル

樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられている。また、その実施例には、ビリチオン銅が配合された態様が表示されている。

【0013】該公報に記載の腔腸動物付着防止用漁網防汚剤では、上述したような従来の錫フリー型防汚塗料と比較すれば防汚効果の向上は認められるが、前述したような錫ポリマー型防汚塗料と比較すると、防汚性に劣っており、求められる防汚性能には達していない。

【0014】このように従来は、防汚性に優れ、長期間にわたり塗工直後の鮮やかな色調が保持できるような耐変色性に優れ、さらに貯蔵安定性に優れた錫フリー型防汚塗料は見出されていない。

【0015】また、特開平9-3366号公報には、ビリジーントリフェニルボランを第1の有効成分として含み、第2の有効成分が、マンガニースチレンビスジチオカーバメート、ジnkエチレンビスジチオカーバメート、ビスジメチルジチオカルバモイルジnkエチレンビスジチオカーバメート、亜酸化銅、チオシアン酸銅、ビス(2-ビリジルチオ-1-オキシド)、N-(フルオロジクロロメチルチオ)-フタルイミド、N-(ジクロロフルオロメチルチオ)-N,N'-ジメチル-N-フェニルスルファミド、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-イソチアゾリン-3-オン、2,3,5,6-テトラクロロ-4-メチルスルホニルビリジンおよび3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメートよりなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物である水中防汚塗料が記載されている。

【0016】防汚塗料では、水棲生物が付着せず、かつ環境を汚染しない程度の量で少量ずつ溶出するようにしなければならない。ところが、ビリジーントリフェニルボランと、他の防汚剤、特に銅化合物とを組み合わせると、銅イオンの影響でビリジーントリフェニルボランが短期間で分解するため、防汚作用が比較的短期間で急速に低下することがある。このように銅イオン等の影響によってビリジーントリフェニルボランのような防汚剤が短期間で分解することは、塗料全体の防汚性能が短期間で減失することは勿論、過剰に溶出した防汚成分は近傍の環境汚染の一時的な要因となることも考えられる。また、防汚塗料は、水棲成分の付着を防止することから、この防汚塗料が被塗装物の最外側面を形成するので、船舶等の被塗装物の外観は防汚塗料によって決定される。従って、防汚塗料によって形成される塗膜は均一でかつ美麗でなければならない。また、近時、アルミニウム合金製の船舶が多くなってきている。アルミニウム合金は、合金にすることにより耐海水腐食性はアルミニウムよりも優れているが、防汚塗料中にはイオン化傾向が貴である銅などが存在していることがあり、これらの金属あるいは金属イオンの存在によって、アルミニウム合金製の船体が浸食されないようにすることも重要な要素になる。

【0017】本発明者は、防汚作用を示す有効成分とし

でビリジーン-トリフェニルボランを用いた防汚塗料において、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とを併用することにより、防汚成分の溶出、塗膜性能および腐食性などの特性を制御することができるとの知見を得て本発明を完成した。

【0018】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、防汚成分であるビリジーン-トリフェニルボランの溶出を制御して、長期間に亘り優れた防汚性を維持することができる防汚塗料組成物を提供することを目的としている。さらに本発明は、長期防汚性環境汚染の虞が少なく、防汚性、耐変色性、貯蔵安定性に優れた塗膜を形成できる防汚塗料組成物を提供することを目的としている。

【0019】本発明は、この防汚塗料組成物から形成されており環境汚染の虞が少なく、防汚性、耐変色性に優れた防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材を提供することを目的としている。

【0020】

【発明の概要】本発明に係る防汚塗料組成物は、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とを含有することを特徴としている。

【0021】また、好ましい態様によれば、本発明に係る防汚塗料は、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅を含有する。ことを特徴とする。

【0022】さらに、本発明に係る防汚塗料組成物は、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、(1)さらにロダン銅と無機脱水剤とを含有する態様を採用することができ、また、(2)さらにロダン銅とジンクピリチオンとを含有する態様を採用することができ、(3)さらにロダン銅と無機脱水剤とジンクピリチオンとを含有する態様を採用することができる。

【0023】本発明に係る防汚塗膜は、上記防汚塗料組成物から形成されている。本発明に係る船体、水中・水上構造物または漁業資材の防汚方法は、上記防汚塗料組成物を用いることを特徴としている。

【0024】本発明に係る船体、水中・水上構造物または漁業資材は、上記の防汚塗料組成物からなる塗膜にて船体、水中・水上構造物または漁業資材の表面が被覆されていることを特徴としている。

【0025】防汚塗料組成物において、本発明で採用するように、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とを併用することにより、防汚剤であるビリジーン-トリフェニルボランの溶出を制御することができる。従って、本発明の防汚塗料組成物では、良好な防汚性能が長期間維持される。また、防汚成分としてロダン銅を併用した場合には、2種類の防汚成分により、より優れた防汚効果が得られると共に、防汚成分の溶出を制御するこ

とができる。さらに、無機脱水剤、ジンクピリチオンの併用によって、本発明の防汚塗料組成物の長期貯蔵安定性が向上する。

【0026】また、上記のような本発明に係る一液タイプの防汚塗料組成物によれば、環境汚染の虞が少なく、防汚性に優れ、しかも耐変色性（すなわち、喫水線の変動などにより繰返して直射日光に晒されたり、水中に浸漬されたりすることによっても変色しにくいこと）に優れた塗膜を形成できる。

【0027】さらに、本発明の防汚塗料組成物によれば、上記効果に加えて、さらに船体がアルミニウム合金で製造された船舶へも、アルミニウム合金製の船体を腐食させることなく安全に適用できるという大きな利点がある。

【0028】

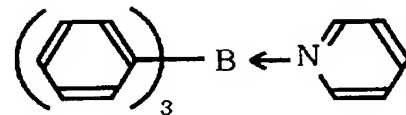
【発明の具体的説明】以下、本発明に係る防汚塗料組成物について具体的に説明する。

〔防汚塗料組成物〕本発明に係る防汚塗料組成物は、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とを含有している。

【0029】〔ビリジーン-トリフェニルボラン〕このビリジーン-トリフェニルボランは、下記式〔I〕で示される。

【0030】

〔化1〕



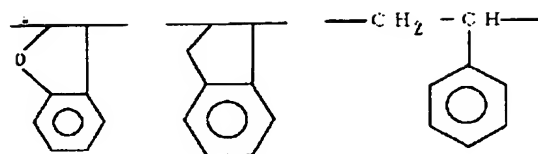
...〔I〕

【0031】このようなビリジーン-トリフェニルボランの粒子径は、通常、特に限定されないが、本発明においては、その平均粒子径が0.1~10μmであることが好ましい。このような粒子径のビリジーン-トリフェニルボランを用いると、得られる防汚塗料組成物は、長期懸濁分散性（沈降防止能、貯蔵安定性）に優れ、長期保管により該成分がもし沈降してしまった場合にも攪拌すれば容易に再分散でき（すなわち、再分散性に優れ）、しかも該防汚塗料組成物を用いて塗布形成された塗膜（防汚塗膜）は、防汚性に優れるため好ましい。

【0032】〔クマロン樹脂〕クマロン樹脂は、下記式〔II〕で表されるように、クマロン成分単位、インデン成分単位、スチレン成分単位を主鎖に含む共重合体である。

【0033】

〔化2〕



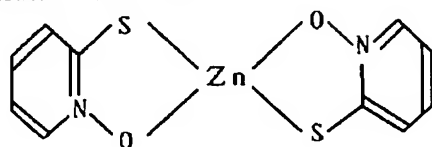
... [II]

【0034】なお、このクマロン樹脂は、末端がフェノールで変性されていてもよく、また、このクマロン樹脂中の芳香族環の少なくとも一部が水素添加されていてもよい。

【0035】このクマロン樹脂には、数平均分子量が200～300の液状品と、数平均分子量が600～800の固形品とがあり、本発明では液状品、固形品のいずれをも使用することができる。

【0036】本発明で使用されるクマロン樹脂の内、液状品の粘度(25℃)は通常は5～20ボイズの範囲内にあり、固形品の軟化温度は通常は90～120℃である。クマロン樹脂は、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)などに溶解するので、本発明の防汚塗料組成物中に安定に溶解する。

【0037】[ロダン銅(ロダン化銅)]ロダン銅(ロダン化銅)は、チオシアン酸銅とも言い、式： $\text{CuS}$



... [III]

【0042】このようなジnkピリチオンの平均粒子径は、0.5～5μmであることが好ましい。本発明に係る防汚塗料組成物には、上記ピリジントリフェニルボランは、通常、1～20重量%、好ましくは5～15重量%の量で含有され、クマロン樹脂は、通常、0.1～10重量%、好ましくは、0.5～8重量%の量で含有される。ピリジントリフェニルボランの配合割合は、防汚塗料組成物の防汚性能および塗料粘度の観点からこの範囲にあることが望ましい。また、クマロン樹脂の配合割合は、防汚剤の溶出制御作用および塗膜の耐候性の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0043】また上記無機脱水剤を使用する場合、使用する脱水剤の種類によってその配合量は異なるが、例えば無水石膏を使用する場合には、この無水石膏は通常は0.5～10重量%、好ましくは0.8～8重量%の量で含有されていることが望ましい。また、無機脱水剤として例えば合成ゼオライト系吸着剤を使用する場合には、通常、0.2～5重量%、好ましくは0.3～4重量%の量で配合されることが望ましい。

【0044】また上記ロダン銅を配合する場合、このロダン銅は、通常、0.5～30重量%、好ましくは1～

CN,  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ 」で示される。

【0038】このようなロダン銅の平均粒子径は、通常、0.1～10μm、好ましくは0.5～5μm程度である。ロダン銅の平均粒子径は、塗料組成物の粘度および塗膜の防汚性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0039】[無機脱水剤]無機脱水剤の使用は、貯蔵安定性を一層向上させることができ、このような無機脱水剤としては、無水石膏( $\text{CaSO}_4$ )、合成ゼオライト系吸着剤(例：商品名：モレキュラーシーブ等)、オルソギ酸メチル、オルソ酢酸メチル等のオルソエステル類、オルソほう酸エステル、シリケート類やイソシアネート類(例：商品名：アディティブTI)等が挙げられ、無水石膏、合成ゼオライト系吸着剤(特にモレキュラーシーブ)が好ましく、特に無水石膏が好ましく用いられる。このような無機脱水剤は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0040】[ジnkピリチオン]ジnkピリチオン(2-ピリミジンチオール-1-オキシド亜鉛)は、下記式[III]で示される。

【0041】

[化3]

30重量%、特に好ましくは10～20重量%の量で含有されていることが望ましい。ロダン銅の配合割合は、塗料粘度および形成された塗膜の防汚性の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0045】また上記ジnkピリチオンを配合する場合、このジnkピリチオンは、通常、0～10重量%、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは1～3重量%の量で含有されることが望ましい。ジnkピリチオンの配合割合は、塗料の貯蔵安定性および適切な粘度維持の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0046】本発明に係る防汚塗料組成物は、クマロン樹脂の他に基材樹脂を含有しており、この基材樹脂として防汚塗料に通常使用されている樹脂を用いることができる。特に本発明においてクマロン樹脂以外の樹脂としてはビニル系樹脂、アクリル亜鉛ポリマー、シリル系樹脂を使用することが好ましく、さらにこれらと水溶性樹脂とを併用することが特に好ましい。

【0047】ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル系共重合樹脂、塩化ゴム(樹脂)、塩素化オレフィン樹脂、スチレン・ブタジエン共重合樹脂、アクリル樹脂等が挙げられ、塩化ビニル系共重合樹脂、スチレン・ブ

タジエン共重合樹脂、アクリル樹脂が好ましく用いられる。

【0048】塩化ビニル系共重合樹脂としては、具体的には、例えば、

①塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂〔塩化ビニル／酢酸ビニル（重量比）＝80～90／20～10で、

（数）平均分子量が10000～35000〕、

②塩化ビニル・酢酸ビニル・ビニルアルコール共重合樹脂〔塩化ビニル／酢酸ビニル／ビニルアルコール（重量比）＝80～90／11～4／9～6で、（数）平均分子量が25000～4000〕、

③塩化ビニル・ビニル*i*-ブチルエーテル共重合樹脂〔塩化ビニル／ビニル*i*-ブチルエーテル（重量比）＝75～25／55～45で、（数）平均分子量が15000～2000〕、

④塩化ビニル・プロピオン酸ビニル共重合樹脂〔塩化ビニル／プロピオン酸ビニル（重量比）＝70～50／30～50で、（数）平均分子量が15000～2000〕等が挙げられる。

【0049】上記スチレン・ブタジエン共重合樹脂としては、スチレン／ブタジエン（重量比）が、90～98／10～2で、（数）平均分子量が100000～10000程度のもので用いられる。

【0050】アクリル樹脂としては、(a)（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルを（共）重合してなる樹脂〔数平均分子量：50000～5000程度のも〕、(b)（メタ）アクリル酸および／またはそのエステルと、これら以外の各種アクリル系単量体（例：アクリルアミド、アクリル酸グリシジル）、ビニル単量体（例：エチレン）、スチレン等とを共重合してなる樹脂〔主成分の（メタ）アクリル酸（エステル）含量：95～60重量%、分子量：50000～5000〕、等が挙げられる。

【0051】これらのビニル系樹脂は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらのビニル系樹脂は、防汚塗料組成物中に固形分換算で、好ましくは、1～12重量%、さらに好ましくは2～8重量%の量で含有されていることが望ましい。ビニル樹脂の配合割合は、塗膜物性および防汚性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0052】シリル系樹脂は、通常は、原料モノマーの一部としてシリル化された（メタ）アクリル系単量体〔例：（メタ）アクリル酸アルキルシリルエステル〕を用いて形成された重合体である。ここでシリル基には、通常1～3個のアルキル基が結合している。このアルキル基の炭素数1～7であることが好ましい。このようなシリル化された（メタ）アクリル系単量体の例としては、（メタ）アクリル酸トリメチルシリルエステル、（メタ）アクリル酸トリエチルシリルエステル、（メタ）アクリル酸トリプロピルシリルエステル、（メタ）

アクリル酸トリブチルシリルエステル等のように同一のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルシリルエステル；（メタ）アクリル酸ジメチルプロピルシリルエステル、（メタ）アクリル酸モノメチルジプロピルシリルエステル、（メタ）アクリル酸メチルエチルプロピルシリルエステル等のように異なるアルキル基を有する（メタ）アクリル酸シリルエステルなどが挙げられる。このような（メタ）アクリル酸アルキルシリルエステルのうちでは、特に（メタ）アクリル酸トリアルキルシリルエステルは、合成が容易であり、あるいはこのようなトリアルキルシリルエステルを用いてなる防汚塗料組成物は、造膜性がよく、貯蔵安定性がよく、さらに、研削性が制御しやすいことから好ましく用いられる。

【0053】このような（メタ）アクリル酸アルキルシリルエステルと共重合体を形成する他のモノマーとしては、任意の重合性不飽和化合物（エチレン性不飽和単量体）を用いることができ、このような重合性不飽和化合物としては、具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のスチレン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類などを挙げることができ、好ましくは、メタアクリル酸メチルエステル（MMA）が用いられる。このようなMMAは、通常、30重量%以上、好ましくは、50重量%以上の量で共重合される。このような量でMMAを含有してなる共重合体では、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）が、例えば30～60℃と高く、防汚塗料組成物からなる塗膜が所期の強度を有する。

【0054】また、本発明では、上記の基材樹脂に加えて、水溶性樹脂（溶解性樹脂）を配合することもできる。ここで水溶性樹脂としては、ロジン（ロジンW）、モノカルボン酸（例：炭素数9～19程度の脂肪酸、ナフテン酸）およびその塩（例：Cu、Zn、Ca塩等）を配合することができる。特にロジンを使用することが好ましい。ロジンには、ガムロジン、ウッドロジン、トール油ロジンなどがあるが、本発明ではいずれをも使用することができる。これらの水溶性樹脂は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。これらの水溶性樹脂は、防汚塗料組成物中に固形分換算で、好ましくは、2～15重量%、さらに好ましくは4～12重量%の量で含有されていることが望ましい。水溶性樹脂の配合割合は、塗膜の防汚性能および耐水性能の観点からこの範囲にあることが望ましい。

【0055】なお、本発明の防汚塗料組成物における基材樹脂を形成する上記樹脂成分の合計の含有率は、通常は、5～20重量%、好ましくは6～18重量%の範囲内にある。

【0056】ビリジーン・トリフェニルボランとクマロン樹脂とを含有する本発明の防汚塗料組成物は、クマロン



樹脂によって防汚成分の溶出が制御されるので、長期間に亘って優れた防汚性能が維持される。

【0057】また、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、さらにロダン銅を含有する本発明の防汚塗料組成物は、ビリジーン-トリフェニルボランとロダン銅との相乗効果によって単独では得られない高い防汚効果が発現すると共に、クマロン樹脂によってこの優れた防汚効果が長期間維持される。

【0058】さらに、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、ロダン銅と無機脱水剤とを含有する防汚塗料組成物、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、ロダン銅とジंकピリチオンとを含有する防汚塗料組成物、ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂とに加えて、ロダン銅と無機脱水剤とジंकピリチオンとを含有する防汚塗料組成物は、優れた防汚効果が制御されて長期間係属すると共に、無機脱水剤および／またはジंकピリチオンによって保存・貯蔵安定性が向上する。

【0059】このような本発明に係る防汚塗料組成物は、いわゆる錫フリー型防汚塗料であり、この塗料組成物からなる塗膜は、環境汚染の虞が少なく（低公害タイプ）であり、しかも水中微生物・動植物（例：スライム、藻、フジツボなど）の付着繁殖に対して優れた防汚性能を発揮し、耐変色性に優れ塗工後長期間に亘って優れた美観を保持でき、船舶、漁網、水中・水上構造物等種々の用途に好適に使用でき、さらに貯蔵安定性に優れている。

【0060】さらに詳説すると、船体等の没水部には、前述したように、従来、防汚剤として亜酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）が25～50重量％程度の量で配合された防汚塗料が塗布されることが多い。従って、鮮明色を得ることができず、さらに白色防汚塗料中の $\text{Cu}_2\text{O}$ の酸化などにより変色（黒変、緑変）し易いなどの大きな欠点があった。これに対して本発明に係る防汚塗料組成物からなる塗膜では、鮮明色を得ることができると共に、耐変色性にも優れ、例えば、白色塗装面であっても、黒変、緑変などの変色は殆ど生ぜず、塗工直後の鮮やか色調が長期間保持できる。

【0061】また、本発明の防汚塗料組成物は、防汚成分としてロダン銅のような銅化合物を含有する場合であっても、ビリジーン-トリフェニルボランの早期分解は少ない。また、銅化合物を含有する場合であっても、アルミニウム合金からなる船体を腐食させることが少ない。

【0062】〔防汚塗料組成物の製造〕このような防汚塗料組成物は、従来より公知の方法を適宜利用することにより製造することができ、例えば、上記ビリジーン-トリフェニルボランおよびクマロン樹脂と、必要により無機脱水剤、ロダン銅、ジंकピリチオン、ビニル系樹脂、水溶性樹脂、酸化チタン等の着色顔料、任意量のタレ止め・沈降防止剤、可塑剤、溶剤（例：キシレン）な

どとを所定の割合で一度にあるいは任意の順序で加えて攪拌・混合し、溶媒に分散すればよい。

【0063】〔その他の配合成分〕このような本発明に係る防汚塗料組成物は、上記ビリジーン-トリフェニルボランとクマロン樹脂と、さらに必要によりジंकピリチオン、ロダン銅、無機脱水剤とビニル系樹脂、水溶性樹脂の他に後述するような可塑剤、タレ止め・沈降防止剤、顔料などを含んでもよい。

【0064】可塑剤としては、TCP（トリクレジルフォスフェート）、塩化パラフィン、ポリビニルエチルエーテルなどが使用できる。タレ止め・沈降防止剤としては、有機粘度系Al、Ca、Znのステアレート塩、レシチン塩、アルキルスルホン酸塩などの塩類、ポリエチレンワックス、アミドワックス、水添ヒマシ油ワックス系、ポリアミドワックス系および両者の混合物、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス等が挙げられ、好ましくは、ポリアミドワックス、合成微粉シリカ、酸化ポリエチレン系ワックス、有機粘度系が用いられる。

【0065】顔料としては、従来公知の有機系、無機系の各種顔料（例：チタン白、ベンガラ）を用いることができる。なお、染料等の各種着色剤も含まれていてもよい。また、本発明の防汚塗料組成物には、他の有機防汚剤を配合することもできる。他の有機防汚剤の例としては、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿酸（商品名：DCMU）、2,4,6-トリクロロフェニルマレイミド（商品名：IT-354）、2-メチルチオ-4-tert-ブチルアミノ-6-シクロプロピルアミノSトリアジン（商品名：イルガロール1051）、4,5-ジクロロ-2-n-オクタル-3（2H）イソチアゾリン（商品名：ケーソン930）、テトラクロロイソフタルニトリル（商品名：N-96）、2-ビリジンチオール-1-オキシド銅塩（商品名：銅ピリチオン）、2,3,5,6-テトラクロロ-4-（メチルスルホニル）ビリジン（商品名：テンシルS-100）などが挙げられる。

【0066】本発明の防汚塗料では、上記のような成分は、溶剤に溶解若しくは分散している。ここで使用される溶剤としては、例えば、脂肪族系、芳香族系（例：キシレン、トルエン等）、ケトン系、エステル系、エーテル系など、通常、防汚塗料に配合されるような各種溶剤が用いられる。

【0067】上記のような防汚塗料組成物を水中構造物（例：火力・原子力発電所の給排水口）、湾岸道路、海底トンネル、港湾設備、運河・水路等のような各種海洋土木工事の汚泥拡散防止膜、船舶、漁業資材（例：ロープ、漁網、浮き子）などの各種成形体の表面に常法に従って1回～複数回塗布すれば、鮮明色で、耐変色性、防汚性に優れた防汚塗膜被覆船体または水中構造物などが得られる。

【0068】すなわちこのような本発明に係る防汚塗料

組成物を各種成形体の表面に塗布硬化してなる防汚塗膜は、アオサ、フジツボ、アオノリ、セルブラ、カキ、フサコケムシ等の水棲生物の付着を防止できるなど防汚性に優れ、美観、耐変色性などに優れている。

【0069】特に、該防汚塗料組成物はアルミニウム合金、FRP、鋼鉄、木などを素材とする船舶の船体没水部表面に塗布すれば、上記水棲生物の付着が防止でき、船舶の運航速度低下の防止、燃費の増大防止を図ることができる。また該防汚塗料組成物を水線部に塗布し防汚塗膜を形成すれば、防汚性に優れるのみならず、該水線部が海水中への浸漬と太陽光の照射とを繰り返して受けても変色せず、塗工直後の鮮やかな色調そのままの美観を長期間保持できる。また例えば、該防汚塗料組成物を海中構造物表面に塗布すれば、海中生物の付着防止を図ることができ、該構造物の機能、美観を長期間維持でき、漁網に塗布すれば、漁網の網目の閉塞を防止できる。

【0070】なお、この本発明に係る防汚塗料組成物は、直接漁網に塗布してもよく、また予め防錆剤、プライマーなどの下地材が塗布された船体または水中構造物等の表面に塗布してもよい。さらには、既に従来の防汚塗料による塗装が行われ、あるいは本発明の防汚塗料組成物による塗装が行われている船体、水中構造物等の表面に、補修用として本発明の防汚塗料組成物を上塗りしてもよい。このようにして船体、水中構造物等の表面に形成された防汚塗膜の厚さは特に限定されないが、例えば、30～150 $\mu\text{m}$ /回程度である。

【0071】

【発明の効果】本発明に係る防汚塗料組成物によれば、クマロン樹脂によって防汚作用を示す主成分であるピリジン-トリフェニルボランの溶出が制御されるので、長期間に亘り優れた防汚性能が維持される。また、過度に防汚成分が溶出しないので、防汚成分による環境汚染の虞が少なく、防汚性、鮮明度、耐変色性に優れた塗膜を形成できる。また、ロダン銅を併用することにより、防汚効果がさらに向上する。また、無機脱水剤および/またはジンクピリチオンを用いることにより、本発明の防汚塗料組成物の保存安定性、貯蔵安定性が向上する。

【0072】本発明に係る防汚塗料組成物によれば、防汚性、鮮明度、耐変色性に優れた防汚塗膜および該防汚塗料組成物を用いた防汚方法並びに該塗膜で被覆された船体、水中・水上構造物または漁業資材が得られる。

【0073】さらに、本発明の防汚塗料組成物は、アルミニウム合金製の船体などに塗設しても、アルミニウム合金製の船体などを腐食させることが少ないという特性を有している。

【0074】

【実施例】以下、本発明について、実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこのような実施例により何等限定されるものではない。

【0075】以下の実施例、比較例において「%」は、

特にその意に反しない限り、「重量%」の意味である。下記の実施例、比較例における試験方法は、以下のとおり。

#### 【0076】(1) 防汚性能試験(静置浸海防汚性能試験)

(試験片の作製) 予め防錆塗料を塗布した塗板(サイズ: 300mm×100mm×2.3mm)の塗膜表面に乾燥膜厚が100 $\mu\text{m}$ /コートになるように各例の防汚塗料組成物をスプレーで2回塗布して防汚性能試験用試験片を作製した。

【0077】(試験方法) 広島湾の海上筏において、試験片を海水面から1.5m水中に沈めた位置に固定して12ヶ月にわたり、静置浸海防汚性能試験を行なった。そして試験片を海水中に静置してから1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月経過時に試験片を観察し、各試験片における海中生物の付着率(付着面積率%)を求めた。

#### 【0078】(2) 耐変色性能試験(静置浸海耐変色性能試験)

(試験片の作製) 予め防錆塗料を塗布した塗板(サイズ: 300mm×100mm×2.3mm)の塗膜表面に、乾燥膜厚が100 $\mu\text{m}$ /コートになるように各例の防汚塗料組成物をスプレーで2回塗布して耐変色性能試験用試験片を作製した。

【0079】(試験方法) 広島湾の海上筏において、試験片が半分海水に没するように、つまり試験片が海面上に150mm露出し、海面下に150mm浸漬するように固定し、12ヶ月にわたり静置浸海耐変色性能試験を行なった。そして試験片を海水中に静置してから1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月経過時に、試験片を観察し、試験片における変色程度を調査した。

【0080】以下の実施例、比較例で用いた成分は、下記のとおり。

#### 【トリアルキルシリルアクリレート(共)重合体の製造例】

〔共重合体S-1の製造〕攪拌機、コンデンサー、温度計、滴下装置、加熱・冷却ジャケットを備えた反応容器にキシレン100部を仕込み窒素気流下で90℃の温度条件に加熱攪拌を行った。

【0081】同温度を保持しつつ滴下装置より、上記反応器内にトリブチルシリルメタクリレート40部、メチルメタクリレート60部および重合開始剤の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.2部の混合物を4時間かけて滴下した。

【0082】その後同温度で4時間攪拌を続けて無色透明の共重合体溶液S-1を得た。得られた共重合体溶液S-1を105℃で3時間加熱した後の加熱残分は49.9重量%であり、GPCによる残存モノマーの定量結果より各モノマーの95重量%以上は、共重合体中に組み込まれ、反応中の重合率変化は各モノマーでほぼ等しく、これらのモノマーから誘導される各成分単位はほ

はそれぞれ用いられたモノマー量比で、ランダムに配列しているものと考えられる。

【0083】またこの共重合体溶液S-1中の共重合体（加熱残分）S-1のガラス転移温度（ $T_g$ ）は51℃であり、共重合体溶液S-1の25℃における粘度は295cpsであり、GPC測定による数平均分子量（ $M_n$ ）は11200であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）は21200であった。

n)は11200であり、重量平均分子量（ $M_w$ ）は21200であった。

【0084】

【実施例1】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジントリフェニルボラン〔北興化学工業（株）製〕	15%
ロダン銅（防汚剤）	2%
クマロン樹脂	1%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合樹脂〔BASF社製、商品名ラロフレックスMP-15、固形分100重量%、（略号番号：MP-15）〕	5%
ジンクピリチオン	1%
TCP（可塑剤）（トリクレジルフォスフェート）	2%
酸化チタン（着色剤）	20%
〔堺化学工業（株）製、商品名チタンR-5N〕	
亜鉛華3号（堺化学（株）製、酸化亜鉛3号）	10%
ベントン34〔NLケミカルズ（株）製〕	1%
エロジール200〔日本アエロジル（株）製〕	1%
無水石膏	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	21%
（合計：100%）	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験（静置浸海防汚性試験）、耐変色性能試験（静置浸海耐変色性能試験）を行った。

【0085】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配合組成を併せて表1に示す。

【0086】

【実施例2】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ジンクピリチオン	1%
クマロン樹脂	1.5%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合樹脂（略号番号：MP-15）	5%
TCP	2%
亜鉛華3号（堺化学（株）製、酸化亜鉛3号）	10%
フタロシアニンブルー S-2010（大日精化（株）製）	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	22.5%
（合計：100%）	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0087】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配合組成を併せて表1に示す。

【0088】

【実施例3】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジントリフェニルボラン	5%
---------------	----

ロダン銅	25%
ジンクピリチオン	1%
クマロン樹脂	4%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	25%

(合計: 100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0089】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0090】

【実施例4】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ジンクピリチオン	2%
クマロン樹脂	2%
ロジンWW	10%
メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート共重合樹脂	5%
[ローム&ハース社製、商品名パラロイトB-66、 固形分100重量%、(略号番号: B-66)]	
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	27%

(合計: 100%)

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0091】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0092】

【実施例5】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ジンクピリチオン	1%
クマロン樹脂	2.5%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・酢酸ビニル共重合樹脂	5%
[ユニオン・カーバイド・コーポレーション社製、 商品名VYHH、固形分100重量%](略号番号: VYHH)	
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%

ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	1%
メチルイソブチルケトン	20%
キシレン	11.5%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0093】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0094】

【実施例6】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
クマロン樹脂	1.5%
ナフテン酸亜鉛	10%
メチルメタクリレート・イソブチルメタクリレート共重合樹脂 (略号番号: B-66)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	2%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	27.5%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0095】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0096】

【実施例7】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	20%
メチルメタクリレート・イソブチルメタクリレート共重合樹脂 (略号番号: B-66)	5%
クマロン樹脂	1.5%
TCP	2%
酸化チタン	25%
亜鉛華3号	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	2%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	32.5%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0097】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0098】

【実施例8】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ジンクピリチオン	3%
クマロン樹脂	1.5%

ロジンWW	10%
メチルメタクリレート・イソブチルメタクリレート共重合樹脂 (略号番号: B-66)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	25.5%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0099】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0100】

【実施例9】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	10%
ロダン銅	20%
ジンクピリチオン	1%
スチレンブタジエン共重合体樹脂	5%
クマロン樹脂	2%
ロジンWW	10%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
無水石膏	1%
キシレン	32%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0101】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表1に示す。

【0102】

【比較例1】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	15%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
酸化チタン	20%
亜鉛華3号	10%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	31%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0103】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0104】

【比較例2】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	15%
---------------	-----

ロジンWW	10%
メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート共重合樹脂 (略号番号: B-66)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	46%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0105】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0106】

【比較例3】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
2, 4, 6-トリクロロフェニルマレイミド(防汚剤)	10%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
塩化パラフィン(略号番号: CP-150)	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	41%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0107】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0108】

【比較例4】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	5%
亜酸化銅	40%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	5%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	21%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0109】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0110】

【比較例5】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ビリジーントリフェニルボラン	10%
----------------	-----

ジンクピリチオン	10%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	41%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0111】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0112】

【比較例6】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	10%
ジンクエチレンビスジチオカーバメート(防汚剤) [東京有機化学(株)、商品名ジネブ、固形分100重量%]	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	41%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0113】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

合組成を併せて表2に示す。

【0114】

【比較例7】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

ピリジントリフェニルボラン	15%
2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル(防汚剤) [サンノブコ(株)、商品名ノブコサイドN96、 固形分100重量%]	5%
ロジンWW	10%
塩化ビニル・ビニルイソブチルエーテル共重合体樹脂 (略号番号: MP-15)	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	41%
(合計: 100%)	

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0115】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配



合組成を併せて表2に示す。

【0116】

ビリジーントリフェニルボラン	15%
2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル	5%
〔固形分100重量%〕	
ロジンWW	10%
メチルメタクリレート・ブチルメタクリレート共重合樹脂	
（略号番号：MP-15）	5%
TCP	2%
亜鉛華3号	10%
フタロシアニンブルー S-2010	5%
ベントン34	1%
エロジール200	1%
メチルイソブチルケトン	5%
キシレン	41%

（合計：100%）

上記防汚塗料組成物について、防汚性能試験、耐変色性能試験を行った。

【0117】防汚性能試験結果を表3に示し、耐変色性能試験結果を表4に示す。また、該防汚塗料組成物の配

【比較例8】下記配合組成の防汚塗料組成物を調製した。

合組成を併せて表2に示す。

【0118】

【表1】

表1 (防汚塗料組成物の配合組成)

配 合 成 分	実 施 例 (単位: 重量%)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
トリポリシロキサン樹脂	15	10	5	10	10	10	20	10	10
ロダン類	2	20	25	20	20	20	-	20	20
ジシロキサン	1	1	1	2	1	-	-	3	1
クマロン樹脂	1	1.5	4	2	2.5	1.5	1.5	1.5	2
ロジン	10	10	10	10	10	-	-	10	10
塩化トリニル・トリニル・フェニル共重合樹脂	5	5	5	-	-	-	-	-	-
トリニル・トリニル・フェニル共重合樹脂	-	-	-	5	-	5	5	5	-
塩化トリニル・トリニル共重合樹脂	-	-	-	-	5	-	-	-	-
スチレン・トリニル共重合樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-	5
ナフテン酸亜鉛	-	-	-	-	-	10	-	-	-
TCP	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酸化チタン(着色剤)	20	-	-	-	-	-	25	-	-
トリニル・トリニル・S-2010	-	5	5	5	5	5	-	5	5
亜鉛華3号	10	10	10	10	10	10	5	10	10
ベントン34	1	1	1	1	1	1	1	1	1
エロジール200	1	1	1	1	1	1	1	1	1
無水石膏	1	1	1	-	1	2	2	1	1
メチルイソブチルケトン	5	5	5	5	20	5	5	5	-
キシレン	21	22.5	25	27	11.5	27.5	32.5	25.5	32

【0119】

【表2】

表2 (防汚塗料組成物の配合組成)

配 合 成 分	比 較 例 (単位: 質量%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
ヒ・リジ・ントリフ・ニ・ホ・ホ・ラン	15	15	10	5	10	10	15	15
2,4,6-トリクロロフ・ニ・ホ・ホ・イミト	-	-	10	-	-	-	-	-
ロダン類	-	-	-	-	-	-	-	-
亜酸化銅	-	-	-	40	-	-	-	-
シンクピリチオン	-	-	-	-	10	-	-	-
ツ・ンクイフェン・ス・チ・ホ・ホ・ハ・ト	-	-	-	-	-	10	-	-
2,4,5,6-トリクロロイソフタロニトリル	-	-	-	-	-	-	5	5
塩化ビ・ニ・ホ・ホ・イ・ソ・フ・タ・ロ・ニ・トリル 共重合樹脂	5	-	5	5	5	5	5	-
メチルメタクリレート・ブ・チ・ホ・ホ・イ・ソ・フ・タ・ロ・ニ・トリル 共重合樹脂	-	5	-	-	-	-	-	5
クマロン樹脂	-	-	-	-	-	-	-	-
ロ シ ン	10	10	10	10	10	10	10	10
TCP	2	2	-	2	2	2	2	2
塩化パラフィン	-	-	2	-	-	-	-	-
酸化チタン(着色剤)	20	-	-	-	-	-	-	-
フ・ロ・ソ・フ・タ・ロ・ニ・ホ・ホ・イ・ソ・フ・タ・ロ・ニ・トリル S-2010	-	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛華3号	10	10	10	5	10	10	10	10
ペントン34	1	1	1	1	1	1	1	1
エロジール200	1	1	1	1	1	1	1	1
メチルイソブチルケトン	5	5	5	5	5	5	5	5
キシレン	31	46	41	21	41	41	41	41

【0120】

【表3】

表3

	静置浸海防汚性試験結果 海中生物の付着面積率%				
浸漬月数	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例1	0	0	0	0	0
実施例2	0	0	0	0	0
実施例3	0	0	0	0	0
実施例4	0	0	0	0	0
実施例5	0	0	0	0	0
実施例6	0	0	0	0	0
実施例7	0	0	0	0	0
実施例8	0	0	0	0	0
実施例9	0	0	0	0	0
比較例1	0	0	5	20	30
比較例2	0	0	5	20	30
比較例3	0	0	5	20	30
比較例4	0	0	0	5	10
比較例5	0	0	5	20	30
比較例6	0	0	5	20	30
比較例7	0	0	5	20	30
比較例8	0	0	5	20	30

【0121】表3の防汚性試験結果より明らかなように実施例1～9では試験開始後12ヶ月経過した後も試験片表面への海中生物の付着は認められないが、比較例1～8ではかなりの海中生物の付着が認められる。

【0122】

【表4】

表4「耐変色性能試験（静置浸海耐変色性能試験）」

	静置浸海耐変色性能試験結果				
浸漬月数	1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例1	○	○	○	○	○
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
実施例4	○	○	○	○	○
実施例5	○	○	○	○	○
実施例6	○	○	○	○	○
実施例7	○	○	○	○	○
実施例8	○	○	○	○	○
実施例9	○	○	○	○	○
比較例1	○	○	○	○	○
比較例2	○	○	○	○	○
比較例3	○	○	○	○	○
比較例4	○-1	△	×	×	×
比較例5	○	○	○	○	○
比較例6	○	○-1	○-1	○-1	○-1
比較例7	○	○	○	○	○
比較例8	○	○	○	○	○

【0123】なお、評価基準は、以下のとおり。

○：変色なし。

○-1：一部変色、ただし変色程度は小さい。

【0124】

△：全面変色、ただし変色程度は小さい。

×：全面変色かつ変色程度は大きい。

表4の耐変色性試験結果より明らかなように、実施例では変色は認められなかったが、比較例4において著しい変色が認められた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

B63B 59/04

C09D 145/00

識別記号

F I

B63B 59/04

C09D 145/00

Z